

IALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2008 Thomson Reuters. All rts. reserv.

0001710798

WPI ACC NO: 1979-34294B/ 19 7918

Cellulose- based pulp prodn. from algae - e.g. spirogyra, urothrix, corallina and tribonema, by treatment with acid, alkali, chlorine etc.

Patent Assignee: YK OHSAKA SEIKEN (OHSA-N)

Patent Family (1 patents, 1 countries)

Patent		Application	
Number	Kind Date	Number	Kind Date Update
JP 54038901	A 19790324	JP 1977103960	A 19770830 197918 B

Alerting Abstract JP A

Algae such as Spirogyra, Chaetophora, Urothrix, Corallina, Tribonema, etc. are used as the raw materials, and these are chemically treated with alkali, acid, chlorine, etc., to produce cellulose-based pulp.

The algae used as the raw materials can be easily cultivated in aq. medium from which the algae can be easily sepd.

The cell wall of algae contains no lignin, and consequently, digestion with S-contg. chemicals is not necessary. Bleaching of the algae, pulp can be carried out by simple chlorine treatment, etc.

Title Terms/Index Terms/Additional Words: CELLULOSE; BASED; PULP; PRODUCE; ALGAE; SPIROGYRA; CORALLINA; TREAT; ACID; ALKALI; CHLORINE

Class Codes

International Classification (+ Attributes)

IPC + Level Value Position Status Version

D21C-0003/02	A	I		R	20060101
D21C-0003/04	A	I	F	R	20060101
D21C-0003/18	A	I	L	R	20060101
D21C-0003/22	A	I	L	R	20060101
D21C-0003/00	C	I	F	R	20060101

File Segment: CPI

DWPI Class: D16; F09

Manual Codes (CPI/A-M): D05-A04; F05-A01; F05-A02; F05-A06

Ref. 4

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭54-38901

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)3月24日
D 21 C 3/02 39 A 43 7107-4L
D 21 C 3/04 39 A 44 7107-4L 発明の数 1
D 21 C 3/18 39 A 45 7107-4L 審査請求 有

(全 5 頁)

④藻類によるパルプの製造法

②特 願 昭52-103960
②出 願 昭52(1977)8月30日
②発 明 者 大垣昌弘
河内長野市千代田台町15番7号
同 田邊幾之助

鹿児島市伊敷町2486の37
②発 明 者 辰巳忠次
堺市三条通2番15号
⑦出 願 人 有限会社大阪セイケン
河内長野市千代田台町15番7号
⑦代 理 人 弁理士 立川登紀雄

明 細 書

1. 発明の名称 藻類によるパルプの製造法。

2. 特許請求の範囲

スピロギラ (Spirogyra)、カエトフオラ (Chaetophora)、ウロツリツクス (Urothrix)、コラリナ (Corallina)、トリボネマ (Tribonema) 等の藻類を原料とし、これをアルカリ、酸、塩素等の化学薬品で化学処理を行いパルプを製造することを特徴とする藻類によるパルプの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明の特徴はスピロギラ (Spirogyra)、カエトフオラ (Chaetophora)、ウロツリツクス (Urothrix)、コラリナ (Corallina)、トリボネマ (Tribonema) 等の藻類を新たな原料として、パルプ及び紙を製造することに成功したことである。従来製紙工業に利用される繊維としては、綿等の種子繊維、麻・竹等の莖幹繊維、マニラ麻等の葉毛繊維、針葉樹、闊葉樹の木材繊維等であるが、藻類を原料としてパルプや紙を製造することは全く未知であり、我々

は、このパルプを藻類パルプ (Algae Pulp) と命名する。以下これをALPと略称する。

ALPの繊維は、藻類細胞の細胞壁及び隔壁からできており、スピロギラ・セテイホルミス (Spirogyra setiformis) の場合は、幅70~75μ、長さ120~280μ、カエトフオラ・SP. (Chaetophora sp.) の場合は主軸で幅65~95μ、長さ250~325μである。

ALPは温度条件により日単位でその重量を増加する藻類より得られるパルプであり、それは年単位で生育し、広大な山林を必要とする木材より得られる木材パルプに比して次の諸点で優れている。

(1) スピロギラ、カエトフオラ其他パルプ原料となる藻類は大形の藻類で細胞が糸状に連なっている。従つて単細胞藻類にくらべて培養液からの藻体の分離が極めて容易である。

このことは先ずALPの製造工程を簡単にしている。又当然のことながら丸太からチップにする工程を行わなくてよい。このことは木材パ

ルブ工業に於て、公害防止上最大の難点と考えられる大規模な蒸解釜及び蒸解に伴う諸設備の不用なことを意味する。

又現在ほとんどの蒸解工程で用いられている蒸解薬品中の硫酸(S)分による硫化水素(H_2S)、メチルメルカプタン(CH_3SH)、ジメチル硫黄($(CH_3)_2S$)等の悪臭物質の発生は皆無である。従つて蒸解工程で生ずる着色悪臭排水は出ない。

- (2) ALP原料となる藻類の懸体が主としてセルロース、蛋白質、澱粉等より成つており、木材パルプのようにリグニンを含んでいないので(木材では20~35%含んでいる)、漂白工程が簡単なことである。

ALP原料は藻類であるため、クロロフィル系やカロチノイド系の色素を含んでいるので脱色は必要であるが、脱色、漂白は極めて容易であり、我々は次亜塩素酸ソーダやハイポクロライトを用いて漂白と同時に、藻類細胞壁物質であるセルロースの分離という2つの工程を同時

(3)

ホルミス)

α セルロース	β, γ セルロース	ペントサン	リグニン
72.5	8.6	19.1	0

東洋濾紙No.2と藻類の粗繊維のX線回折及び赤外線分光分析とを対比すると、X線回折、赤外線吸収スペクトルともに、濾紙繊維と藻類の粗繊維の曲線は第1図と第2図、第3図と第4図とに示されているように酷似しており、又第5図の藻類繊維の赤外線吸収スペクトルと前記東洋濾紙の第3図とは類似している。これは藻類の繊維はセルロースIが主成分であることを証明している。

さらに藻類の粗繊維を濃硫酸で加水分解した後、ペーパークロマトグラフィーで多重展開(ノブタノール、ベンゼン、ピリジン、水、10:2:5:5)し、アニリン・フタル酸試薬で発色させた結果、藻類繊維の主成分はグルコースであり、ガラクトース、キシロース、アラビノース等は痕跡的であつた。このことは上記のように藻類繊維の主成分がグルコースを構成単位とするセルロースIであることを裏書きしている。

(5)

に行うことができた。

普通のクラフトパルプに於ける漂白では蒸解後一般に塩素処理、アルカリ抽出、ハイポクロライト処理、二酸化塩素処理、アルカリ抽出、二酸化塩素処理の6段階の工程を経て漂白される。もつとも現在ではハイポクロライト処理を除いた5段階工程を行うこともあるが、いずれにしても多段漂白が行われている。

本発明の工程では藻類がリグニンを含まないため、塩素処理かハイポクロライト処理の1段階のみでもよく、又ハイポクロライト処理、アルカリ抽出、ハイポクロライト処理の3段階処理でもよい。

従つて漂白工程は従来の工程にくらべて極めて簡単なものとなる。

次にALPの諸性質について述べる。先ずALPは前記し、且つ下記の第1表に示したごとく、リグニンを全く含まないことが大きな特徴である。

第1表 藻類パルプ組成の一例

(実施例2の粗繊維の分析 スピログラ・セタイ

(4)

藻類の細胞壁に存在するセルロースについては主として分類学上の興味からE.ニコライ(E. Nicolai)とR. D. プレストン(R. D. Preston)(Proc. Roy. Soc. B. Vol. 140, 1952)等の研究があり、D. R. クレーガー(D. R. Kresger)(Nature Vol. 180 No. 2, 1957)はスピログラでX線回折を用い、その細胞壁にはセルロースIが含まれていることを述べている。しかし藻類のセルロースを利用して工業的にパルプを製造する方法は全く知られていない。

ALPは赤外分光、X線回折、ペーパークロマトグラフィーによつて確認されたようにセルロースよりなり、従つて現在使用されている木材パルプと同質のものである。従つて手抄もTAPPI STANDARD T20505-71の方法により容易に紙になしうる。これより得られた紙は裂断長6~8mm程度を有し、現木材パルプよりの紙と遜色はない。これはALP単独で抄紙した場合であるが、勿論従来のパルプとの混抄もなしうる。混抄は木材パルプと全く同一の手順で行うことができ

(6)

る。

本発明に主として使用した材料はスピロギラ・セテイホルミス (*Spirogyra setiformis*) で、本種はホシミドロ科 (*Zygnemataceae*) に属する緑藻類で細胞の直径は70~75 μ 、長さは120~280 μ 、隔壁は平板で、葉緑体は3~4本、回転数は1.5~2.5回である。本種は細胞分裂による無性生殖の他、有性生殖としては梯状接合を行う。接合胞子は楕円形で、直径85~95 μ 、長さ115~155 μ 、膜は黄褐色で平滑である。スピロギラの培養についてはV. ツルダ (V. Ozurda, 1926) の培地が知られているだけで、培養に関する研究はあまり行われていない。本種のような緑藻類の場合、一般の微生物のように無菌的に培養する必要がないこと、極めて簡単な培地で培養できること、通気の必要がないこと等、培養条件が簡単で工業的生産に好適である。25~37℃の温度下で9000ルツクス以上の光を1日、3~6時間照射した場合1日で約2倍に増殖した。従つて年単位で生育する木材にくら

(7)

実施例2 粗繊維の調製

こゝで述べる粗繊維の調製とは、いわゆる食品及び飼料の一般分析で用いられる粗繊維の調製法 (公定法) に準じたもので、次の実施例3、4で述べる方法で製造されるALPにくらべ一層精製された状態のものであつて、蛋白質、澱粉等を含んでいないので、第2図、第4図の藻類の繊維のX線回折、赤外線分光分析の時の試料としては本施行例による粗繊維を用いた。

先ず藻類をウェット重量で50~50g (乾燥重量2~3g) をとり、500ml三角フラスコに入れ、12.5% H_2SO_4 200mlを加え、逆流冷却管を附して30分間煮沸し、ガラスフィルター (IG-3) で濾過し、熱湯で酸性を示さなくなるまで洗浄する。この残渣を12.5% $NaOH$ 200mlで元の三角フラスコに洗い込み、前と同様30分間煮沸した後、ガラスフィルターで濾過し、中性になるまで熱湯で洗浄する。さらにエチルアルコール約150mlで約3回洗浄してクロロフィルを脱色した後乾燥して恒量をとる。粗繊維

(8)

べて生育が極めて早い。

実施例1 培養法

スピロギラ、カエトフオラ、ウロツリツクス等の緑藻類を目皿ロートで吸引濾過し、速速に水分を除去した後計量した。これをウェット重量とよぶことにする。乾燥重量はウェット重量の約6倍である。

培地はツルダの培養液 (KNO_3 1.0g、 K_2HPO_4 0.02g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01g、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.005g、 $CaSO_4$ 0.002g、 H_2O 1ℓ) か ($Urea$ 0.5g、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.04g、 $CaCl_2$ 0.01g、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.01g、 KH_2PO_4 0.4g、水道水1ℓ) の培養液を利用した。3ℓの三角フラスコに上記培養液を1ℓ入れ惣辺に置いた。生育中の温度は25~37℃、 pH 4.5~10.3、日照は9000ルツクス以上で、1日3~6時間程度、培養液は1日おきに約20mlフイードした。ウェット重量10gのスピロギラは1日後に約20g、数日後に40~60gとなつた。

(8)

の収量は乾燥量の約14倍である。

実施例3 ALPの製造法

藻類をウェット重量で500gとり、適当の大きさに切断した後、1ℓの三角フラスコに入れ、次の3工程によつて除蛋白、漂白を行いバルブを製造した。第1工程として有効塩素10%含有の次亜塩素酸ソーダ溶液50mlと濃硫酸10mlを加え、40℃で30分間処理した後水洗する。

第2工程として第1工程の終つた試料に5% $NaOH$ 100mlを加え、100℃で数分間加熱した後水洗する。

第3工程として有効塩素10%の次亜塩素酸ソーダ25ml、濃硫酸10mlを加え、40℃で30分間処理した後水洗する。これを乾燥して恒量をとる。ALPの収量はスピロギラやカエトフオラで乾燥重量の約20倍であつた。

実施例4 ALPの製造法

藻類をウェット重量で500gとり、適当に水を加えて藻類懸濁液とし、バイボクロライトを有効塩素を5~6%となるように加えた後、70~

(10)

80℃に加熱（ハイボクロライト処理）した後、粗物質を濾過し乾燥すれば、ALPが得られる。この場合の収量はスピログラ、ウロツリツクス、カエトフオラで乾燥重量の約20%であつた。

又藻体懸濁液をハイボクロライト処理した後、3% NaOHを適量加え100℃で数分加熱した後水洗し、これを再度ハイボクロライト処理した後濾過乾燥してもALPを得ることができる。又アルカリ処理だけでもALPの製造ができる。

実施例3、4で得たALPには蛋白質、澱粉が混合物として両者を合せて5~20%含まれている。しかし勿論更に酸、アルカリ処理、水洗等を行うことによつてパルプ（セルロース）のみを精製することもできる。但し澱粉や蛋白質は繊維間の結合を助ける働きをし、従つてALP単独で抄つた紙は勿論、従来のパルプとの混抄に於ても表面強度は極めて強く、サイズプレス等の処理は不必要である。従つて表面サイズ剤（澱粉等）を節約しうる。

尚上記実施例で述べたパルプの製法は一例であ

(11)

蒸解工程で生ずる悪臭物質や、着色悪臭排水が出ない等、公害防止面からも有利である。更にALPやALP紙を燃焼させても、木材パルプと同じセルロース組成を有するため、当然のことながら有毒ガスを全く生ぜず、又水中土中で従来紙と全く同様に微生物により分解される点、公害防止面からも問題が生じるようなおそれ全く無い等の優れた特徴効果を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図は東洋濾紙のX線回折図、

第2図は藻類の粗繊維のX線回折図（実施例2スピログラ）、

第3図は東洋濾紙の赤外吸収スペクトル、

第4図は藻類の粗繊維の赤外吸収スペクトル（実施例2スピログラ）、

第5図は藻類繊維（ALP）の赤外吸収スペクトル（実施例3スピログラ）

である。

特許出願人 有限会社 大阪セイケン

代理人 立 川 登 紀 雄

(13)

特開昭54-38901(4)

つて、目的とする紙質により酸、アルカリ、塩素等は単独で又は他の漂白剤と併用することによりパルプに作りしめるので実施例のみに制限されるものではない。

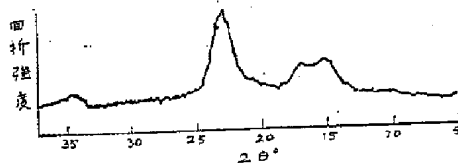
本発明の製造法によれば、従来パルプ原料として全く利用されていない藻類を原料として、木材パルプと同質のパルプの製造に成功した。藻類パルプの製造は木材パルプの製造にくらべて、丸太よりチップをつくる工程、蒸解の工程が不用で、更に漂白工程も木材パルプに比して簡単である。又藻類パルプは繊維長が短いため、叩解は必しも行い必要がない。従つて全体として製紙工程は木材パルプにくらべて極めて簡単なものとなる。

又、上記繊維状藻類は無菌培養や通気の必要もなく、培養が簡単である上に、木材にくらべて生育が非常に早い。培養液からの藻体の分離も単細胞藻類にくらべて極めて簡単である。藻類パルプは単抄も従来紙との混抄も可能であり、木材資源節約上極めて有益である。

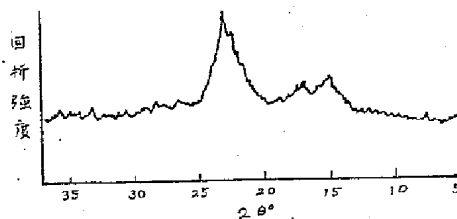
パルプ製造工程で蒸解工程が不必要であるため、

(12)

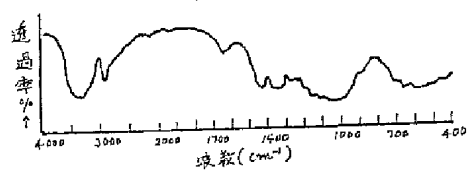
第1図



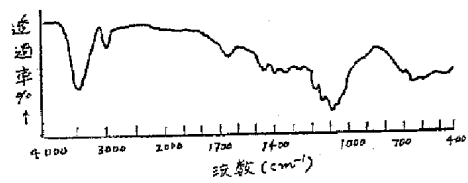
第2図



第3图



第4图



第5图

